

Title	Budde効果の熱解析による自由原子再結合反応の研究 ： I. 水素原子の再結合
Author(s)	志田, 正二
Citation	物理化学の進歩 (1942), 16(2): 44-53
Issue Date	1942-03-30
URL	http://hdl.handle.net/2433/46304
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

Budde 効果の熱解析による自由原子再結合反應の研究

I. 水素原子の再結合

志 田 正 二

ハロゲンの蒸氣に光を照射すると僅かながら壓力の増加が起ることは古くより知られて居り Budde 効果と稱せられてゐる。其の本性について色々研究されて來た結果、今日ではこれが解離原子の再結合熱による熱膨脹であることが明かとなつてゐる。併し一步進めて再結合反應の研究に應用しやうといふ試みは最近に到る迄無く、從來はあまり役に立たない現象として興味を持たれてゐなかつた。著者は堀場教授に依つて創案され、以來各方面の化學反應の研究に成功的に應用されて來た反應速度の熱解析法¹⁾を此の現象に適用し、ハロゲン及び水素について自由原子の再結合反應の研究を行ひつゝある。本報に於ては先づ水素について行つた結果について述べる。

此の水素原子の氣相中に於ける再結合反應 $H + H + M = H_2 + M$ (茲に M は第三分子) は化學反應中で形式的には最も簡單、且つ基礎的なものの一つであり、理論的にも實驗的にも重要であるので、從來多數の研究者によつて其の反應速度が測定されてゐる。併し實驗上の困難の爲其の速度常数は研究者によつて區々であり甚しきは100倍の相違さへある状態である。こゝに從來此の反應の研究に用ひられてゐるのと全く異つた別の測定方法を用ひるのも又興味あることと思はれる。

實驗方法

試料： 水素は15% KOH 溶液の電解によりて製し、之を KOH 濃溶液、Pd 石棉 (400°C)、ドライアイスにて冷却したるトラップ、最後に P_2O_5 上を通じて精製、乾燥した。又反應管に導入する際に液體空氣にて冷却した U 字管を通した。

反應管中に水銀蒸氣を發生せしめる爲に入れる水銀は常法にて精製したる後二回蒸溜したるものを用ひた。

裝置： 水銀共鳴線 (2537 Å) の光源としては自家製直立型外部水冷式低壓水銀燈を用ひ、直流 11 Amp. を通じた。是は使用中次第に管壁に水銀滴が凝縮し光度低減する故、毎測定前に熱い状態にて點火し、此の水銀滴を蒸發せしめ完全に透明として使用した。一回の測定に要する時間は僅か數十秒なる故これにて充分であつた。

後述する如くフィルターは使用せず、水銀燈より出る光はそのまゝ水晶レンズ及びシャッターを通して反應管に照射した。

1) S. Horiba, *Rev. Phys. Chem. Japan*, 11, 189 (1937).

反応管は直径 55 mm, 長さ 70 mm の硝子圓筒の兩底に水晶板を貼付けたもので容積 180 c.c. である。此の中に水銀を數互入れた。

Budde 効果による壓力變化は微小且つ可成り急激であるから、其の記録には電氣容量示差壓力計を用いた。是は著者が曩にアンモニアの光分解の研究²⁾に用いたものと同様で詳細は省略するが、原理は鍍金せる雲母膜を一極としたる蓄電器を三極真空管の發振回路に入れ、壓力變化による雲母膜の變位を電氣容量の變化とし、之に依つて生ずる陽極電流の變化を電磁オツシログラフにて寫眞に記録するのである。前報(上記)にて用いた雲母膜蓄電器は故障が起り易く、又種々の點で取扱ひ困難なので少し改良を加へ第一圖の如き構造とした。即ち雲母膜

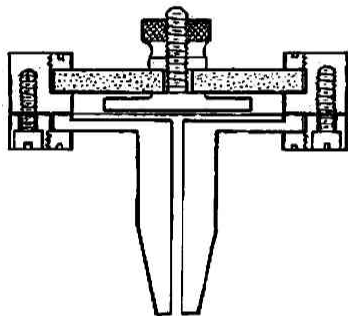


Fig. 1.

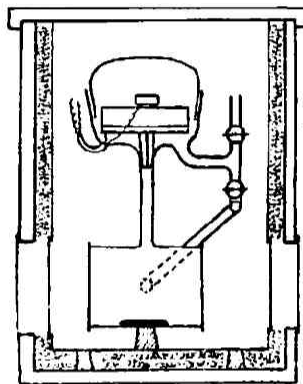


Fig. 2.

は二つの眞鍮環の間に接着劑等を使用すること無く直接ネジで緊張して締付け、又膜の兩側間を氣密にするには別に丁字形の金具にグリースを塗つて抑へ付ける様にした。此の改良の結果雲母膜の弛緩や膜の兩側間の洩れ等の恐れは殆ど無く、取扱ひ易く、且つ長期に亘つて満足に使用出來た。壓力計の感度は 4×10^{-3} mm 程度で、必要に應じて檢定した。

反應管及び附屬部は第二圖に示す如くである。是等は測定中の急激な溫度變化を避ける爲木箱中に收めて保温を良くした。

照射時間は數秒で此の前後 10~20 秒の間の壓力變化を上記壓力計を用ひてプロマイド紙上に記録した。尙本實驗に於ける實驗溫度は全部常溫である。グリース及び接着劑は全部アビエゾン製品を用ひた。

壓力曲線の一般形

上述の如く水銀蒸氣を飽和した水素に水銀燈の光を照射すれば、此の水銀蒸氣は 2537 \AA の共鳴線を吸収して次式の如く水素原子を生ずる。



²⁾ S. Shida, *Rev. Phys. Chem. Japan*, 13, 12 (1939).

此の水素原子は直ちに再結合して反応熱を放出し、こゝに Budde 効果が生ずる。實驗の結果得られた壓力曲線は一般に第三圖の如き形狀をなしてゐる。即ち露光の瞬間に壓力増加を始め(加熱曲線)、數秒後に一定値に達し(熱的平衡状態)、遮光と共に壓力減少を始め(冷却曲線)、數秒

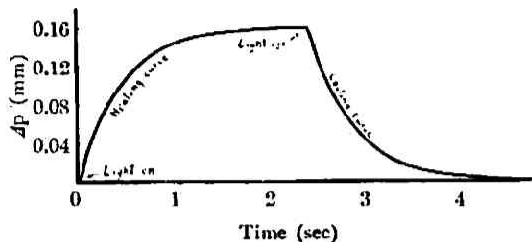


Fig. 3.

後に再び原壓力に復する。熱的平衡状態に於ける壓力増加の大きさは勿論光の強さ、瓦斯の種類及び壓力等に依つて異なるが本實驗の條件では 0.1~0.2 mm であつた。

露光の直後 0.1~0.2 sec 間は水素原子の濃度が未だ定常状態に達せず、又遮光後も直ちには全部が消失せず略々同様の時間を要する。従つて壓力曲線にも露光の瞬間には加熱の遅れが、遮光の瞬間には冷却の遅れが現れて来る。それ故壓力曲線を熱解析することにより、單に定常状態に於けるのみならず露光及び遮光の直後に於ける水素原子の再結合速度を求めることが出来る。本報に於ては専ら遮光後の反應速度について述べる。

解 析 方 法

堀場博士創案の反應速度の熱解析法によれば、氣相均一系の反應速度 $\frac{dx}{dt}$ は次式の如く表はされる。

$$K \frac{dx}{dt} = \frac{d(\Delta p)}{dt} + k(\Delta p) \quad (2)$$

$$\text{茲に} \quad K = \frac{nRQ}{s\sigma V} \quad (3)$$

x は反應瓦斯の濃度、 t は時間、 Δp は反應熱に依る壓力増加、 k は冷却常数³⁾ n は反應容器中の瓦斯のモル數、 R は瓦斯恒數、 Q は反應熱、 s 及び σ は夫々瓦斯の比熱及び比重、 V は反應容器の容積である。

本實驗で遮光後の反應速度 v を求める時には $Q = \frac{1}{2} D_{H_2} = 51 \text{ Kcal}$ (D_{H_2} は水素の解離熱) とすれば、 $\frac{dx}{dt} = \frac{d[H]}{dt} = v$ なる故(2)式を共儘適用し得る。遮光前の光化學的定常状態にある時の反應速度 v_0 を求める時は(2)式の $\frac{dx}{dt}$ の代りに v_0 を置き換へ、 Δp の發熱量は吸収し

3) 冷却曲線より $k = -\frac{1}{\Delta p} \frac{d(\Delta p)}{dt}$ によつて決定される冷却常數は、從來一定の氣體について一定の條件の下では Δp 即ち外界との温度差に無關係に一定と見做されてゐたが、¹⁾ 著者が各種の氣體について得た多數の實驗結果より此の冷却常數は實際は一定でなく、 Δp の増加と共に直線的に増加することを認めた。それ故冷却曲線の最初の部分、即ち after-effect の存在する部分の冷却常數は然らざる部分の $k \sim \Delta p$ 直線を延長し外挿法に依つて求めた。

た光エネルギー共のものなる故 $Q = \frac{112}{2} = 56 \text{ Kcal}$ ととればよい。(112 Kcal は 2537 \AA の光量子1アインシュタインのエネルギーである。) 水素原子の再結合の爲に分子数の変化による壓力變化が伴ふ筈であるが、これは反應熱による壓力變化に比して無視される程小さく此の爲の補正は殆ど必要がなかつた。

實驗結果

第一表に遮光後の冷却曲線の測定値の一例を示した。冷却常数 k の中 $t=0 \sim 5$ に相當するものは $t=6$ 以後の $k \sim dp$ 直線より外挿法によつて求めたものである。是等冷却曲線の熱解析によつて求めた遮光後の反應速度を第二表及び第四圖の曲線に示した。此の圖より明かなる如く反應速度、從つて又原子の濃度は遮光後直ちには零とならず、大體消失するのに約 0.1 sec を要する。第二表の \sqrt{v} は水素原子濃度に比例する量であり、又 C は速度常数である。是等及び第四圖の直線については後述する。

Table 1.

t (0.0306 sec)	dp (mm)	$-\frac{d(dp)}{dt}$ (mm. sec ⁻¹)	k (sec ⁻¹)	t (0.0306 sec)	dp (mm)	$-\frac{d(dp)}{dt}$ (mm. sec ⁻¹)	k (sec ⁻¹)
Light off 0	0.161	0	(2.74)	15	0.056	0.130	2.32
1	154	0.316	(2.71)	16	52	119	2.29
2	143	342	(2.67)	17	48	109	2.27
3	133	324	(2.63)	18	45	98	2.18
4	123	308	(2.60)	19	42	91	2.17
5	114	285	(2.55)	20	39	86	2.20
6	106	259	2.52	21	36	83	2.31
7	99	252	2.55	22	35	80	2.29
8	91	223	2.45	23	32	73	2.28
9	84	204	2.43	24	30	65	2.17
10	79	189	2.39	25	28	61	2.21
11	73	171	2.34	26	26	57	2.19
12	68	156	2.29	27	24	55	2.29
13	63	146	2.32	28	23	49	2.13
14	59	137	2.32	29	21	47	2.24

Table 2.

Change of the reaction velocity after shutting off of light and velocity constant.

	t ($10^{-10} \text{ mol. cc.}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)	\sqrt{v} (10^{-5})	$\frac{1}{\sqrt{v}}$ (10^5)	C ($10^{10} \text{ mol.}^{-2} \text{ cc.}^2 \text{ sec}^{-1}$)	C mean value
	(0.0252 sec)				
Exp. No. 30 ($p=653 \text{ mm}$)	0	6.98	2.64	0.38	4.1×10^{10}
	1	1.98	2.41	0.71	
	2	0.87	0.93	1.17	
	3	0.45	0.67	1.49	

Exp. No. 34 ($p=653$ mm)	(0.0306 sec)					
	0	6.06	2.46	0.406	—	4.8×10^{16}
	1	1.55	1.24	0.806	4.6	
	2	0.62	0.79	1.26	5.1	
	3	0.40	0.63	1.59	4.3	
	4	0.19	0.44	2.27	6.4	
Exp. No. 12 ($p=643$ mm)	(0.0445 sec)					
	0	4.55	2.13	0.47	—	4.0×10^{16}
	1	1.02	1.01	0.99	4.1	
	2	0.46	0.68	1.47	3.5	
	3	0.14	0.37	2.70	5.5	

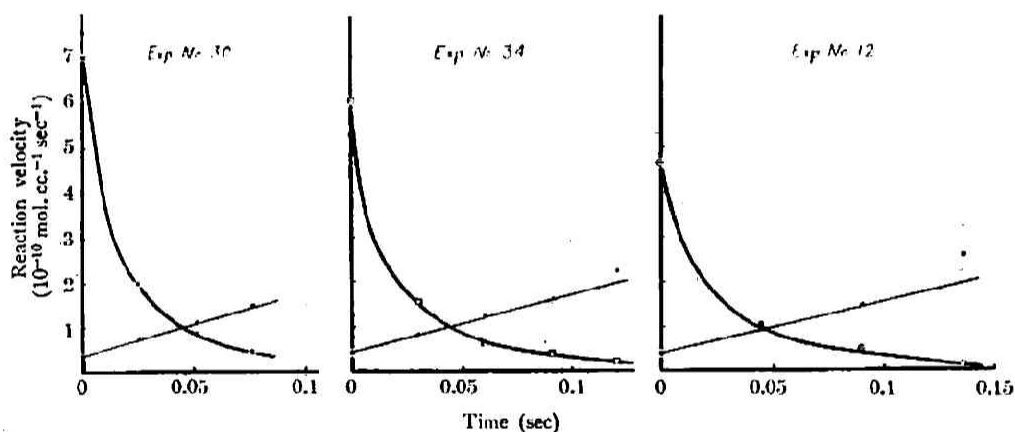


Fig. 4. Change of the reaction velocity after shutting off of light.

考 察

實驗方法の吟味：

吸収される光について： 本實驗ではフィルターを使用しなかつた。水銀燈より出る光は種々の波長の光を含んでゐるが、常溫の水銀蒸氣に吸収されるのは 2537 \AA と 1850 \AA の共鳴線のみである。併し後者は水銀燈を出る時には可成り強いであらうが、冷却水、石英管、水晶レンズ二個及び水晶板二枚、更に數十種の空氣層を通過する間に著しく弱化し、實際に Hg 蒸氣に吸収される量は 2537 \AA のものに比して無視し得るものと考へられる。(H. によつて吸収される光は勿論存在しない。)

他の原因による瓦斯の加熱： 反應管の器壁に吸収された光が之を加熱し、其の爲に瓦斯の壓力増加が起るといふ可能性は硝子の大きい熱容量を考へれば問題とならぬと考へられるが、次の事實も又之を確めるものであらう。水銀燈の水冷を中止し熱い状態で點火せしめた時は、目で見た光度は著しく強いが、共鳴線は水銀燈管内で既に全部吸収され外部に出て來ない故た

とへ之を H_2 に照射しても殆ど壓力増加を示さなかつた。又冷状態で點火しても光の通路に一枚の硝子板を挿入して 2537 \AA を遮断すれば、此の時も又壓力増加が全く起らない。是等の事實より見て照射によつて起る壓力増加は Hg 蒸氣に吸収された 2537 \AA の光エネルギーに因るものなることは明かである。

・吸収された光エネルギーの行方：先づ水銀蒸氣は光を吸収して水銀原子は $Hg^* (^3P_1)$ に勵起される。既に此の Hg^* の出す螢光は僅か 0.5 mm の H_2 の存在によつて半分に強さを減ずることが知られて居る故、本實驗で用ひた H_2 壓 (650 mm) では光として再放出されるものは全く無いと考へられる。而して此の Hg^* の勵起エネルギー 112 Kcal はその中の大部分 102 Kcal は水素分子の解離に使用され、殘餘の 10 Kcal は直接熱エネルギーに變ずる。解離によつて生じた水素二原子は再結合に際して再び 102 Kcal を放出する。而して $Hg(^3P_1)$ (或は $Hg(^3P_0)$) 以下正規状態 $Hg(^1S)$ 迄には電子エネルギー準位存在せざる故、水素の解離に使はれるものと考へてゐる 102 Kcal のエネルギーが解離—再結合の過程を通らず直接熱エネルギーに變ずるといふ可能性はない譯である。斯くして先に反應熱 Q として照射中は $\frac{112}{2} = 56 \text{ Kcal}$ を、遮光後は $\frac{102}{2} = 51 \text{ Kcal}$ とつたことが妥當となる。

$H_2 + Hg^* = HgH + H$ なる反應について：(1) 式の反應以外に此の反應が存在することは確認されてゐるが、 HgH は極めて不安定で直ちに解離してしまふ故本實驗にては之を (1) の反應として取扱つた。此の處置の正しいことは理論的推算によつても證明することが出来る。

遮光後の再結合速度と速度常數：本實驗に於ける水素の全壓は常壓に近い比較的高壓なる故、水素原子は殆ど全く氣相中の三重衝突過程 $H + H + H_2 = H_2 + H_2$ で再結合するものとしてよい筈である。従つて遮光後の反應速度は次式で表はし得るものとする。

$$v = -\frac{d[H]}{dt} = C[H_2][H]^2, \quad (4)$$

茲に C は速度常數である。之を積分して

$$\frac{1}{[H]} - \frac{1}{[H_0]} = C[H_2]t, \quad (5)$$

茲に $[H]$ 及び $[H_0]$ は夫々時間 t 及び $t=0$ に於ける水素原子の濃度を表はす。之より

$$\frac{[H_0]}{[H]} - 1 = C[H_2][H_0]t, \quad (6)$$

又照射中の光化學的定常状態に於ては

$$v_0 = C[H_2][H_0]^2, \quad (7)$$

$$[H_0] = \sqrt{\frac{v_0}{C[H_2]}}. \quad (8)$$

之を (6) 式の右邊に代入, 且つ (4) 式及び (7) 式 より $\frac{[H_0]}{[H]} = \frac{\sqrt{v_0}}{\sqrt{v}}$ なる故之を同じく (6) 式の左邊に代入して整理すれば結局

$$C = -\frac{1}{v_0[H_2]t} \left(\frac{\sqrt{v_0}}{\sqrt{v}} - 1 \right)^2 \quad (9)$$

となる. 此の式に v 及び v_0 の實驗値を代入して C を求めることが出来る. 第二表に掲げた C は斯くして求めたものである.

又 (4) 式従つて (5) 式が成立つものならば $\frac{1}{[H]}$ 或は $\frac{1}{\sqrt{v}}$ を y に對して圖示すれば直線となる筈である. 第四圖に示した如く最初の 0.1 sec 間の點は良く直線上に乗つて居り, 水素原子が其の濃度に關し二次式に従つて消失してゐることが判る. 遮光後時間と共に反應速度は小となり實驗上の誤差が次第に著しく増大し, 實驗値の正確度が低下する. 第二表中の C の平均値は此の因子を考慮して平均したものである. 光の強さを變じた三つの場合に得た實驗値の平均として $C = 4.5 \times 10^{16} \text{ mol.}^{-2} \text{ cc.}^2 \text{ sec.}^{-1}$ なる値を得た. 第三表に此の結果と今日迄他の研究者によつて他の方法で求められた結果とを比較する. 表中 C_H 及び C_{H_2} は夫々水素原子及び分子を三重衝突の第三體とした再結合反應の速度常數である.

Table 3.
Comparison with previous works.⁴⁾

Author	Preparation of hydrogen atoms	Total pressure	[H]	Method	C_H	C_{H_2}
I. Present author.	Hg-sensitized decomp. of H_2	650 mm	3×10^{-4} mm	Thermal analysis of Budde-effect		4.5×10^{16}
II. Farkas and Sachsse (1934).	"	200 mm	2×10^{-3} mm	Determination of [H] by β - α conversion of H_2		3.4×10^{16}
III. Senftleben and Hein (1935).	"	10-80 mm	8×10^{-3} mm	Determination of [H] from thermal conductivity		2×10^{16}
IV. Steiner and Wicke (1931).	Electric discharge in hydrogen	0.4 mm	15-80%	Spectroscopic determination of [H]	$C_H \ll C_{H_2}$	1×10^{16}
V. Smallwood (1934).	"	0.5-1 mm	20-30%	Manometric	1.7×10^{16}	(3×10^{14})
VI. Amdur and Robinson (1935).	"	0.1-0.8 mm	10-90%	Calorimetric	2×10^{16}	

表に見る如く 此の反應の研究には 水素原子の生成に水素放電と水銀増感反應が専ら用ひられてゐる. 前者は低壓に限られ原子濃度は大であり, 後者は比較的高壓で行はれるが原子濃度

4) 原文献については Schumacher: Chemische Gasreaktionen (1938) p. 328 参照.

は著しく小なるを特徴としてゐる。水素放電の場合は原子濃度も大きく生命も長い故、反応はかなり緩慢で測定は比較的容易であるが、水素原子と分子の兩者共に再結合反応の第三體となり、又壁反応も著しく、實驗結果の解釋は複雑である。水銀増感反応を利用した場合には是等の虞は全くない。

著者の得た速度常数の値は Farkas 及び Sachsse (II) の得たそれと良く一致してゐる。之は本實驗に最も類似した條件の下で得られたものである。IV とは全然實驗條件が異なるにも拘らず大體一致してゐる。V の C_{H_2} は C_H の實驗値より推定したもので、且つ C_H と C_{H_2} の大きさは IV と V で全然反對であり、今日何れが大なるものか未解決であるので此の値との比較は困難である。併し I, II 及び IV より見て 3×10^{14} といふ値は過小であらうと思はれる。要するに本實驗に於いて從來と全く異つた方法で得られた此の數値は相當に實際に近いものと信ずる。

總 括

1) H_2 の水銀増感光分解に於ける Budde 効果を壓力—時間曲線として精密に寫眞に記録することが出来た。

2) 此の曲線の遮光後の冷却部に堀場博士の熱解析法を適用することにより、 $H+H+H_2 \rightarrow H_2+H_2$ なる再結合反應の遮光後の反應速度を測定し、之より此の反應の速度常数を計算し $4.5 \times 10^{16} \text{ mol.}^{-2} \text{ cc.}^2 \text{ sec}^{-1}$ なる値を得、之を他の研究者の得た値と比較した。

本研究を通じて終始御懇篤なる御指導と御激勵を賜つた堀場信吉先生並びに田村幹雄博士に深甚の謝意を表する。又服部報公會より多額の研究費の援助を受けた。記して謝意を表する。

東京工業大學

物理化學教室

(昭和十七年三月十日受領)

A STUDY OF THE RECOMBINATION REACTIONS OF FREE ATOMS BY THE THERMAL ANALYSIS OF BUDDE-EFFECT.

I. The Recombination of Hydrogen Atoms.

By SHOJI SHIDA.

(Abstract)

When H_2 saturated with Hg vapour is irradiated with the Hg resonance radiation 2537 \AA , H atoms are produced according to $\text{H}_2 + \text{Hg}^* = 2\text{H} + \text{Hg}$, and an expansion due to the heat of recombination (Budde-effect or photo-expansion) occurs. This slight increase in pressure was recorded on bromide paper by means of a sensitive electric-capacity-differential-monometer (sensitivity $4 \times 10^{-3} \text{ mm}$) and an electromagnetic oscillograph. The general form of the pressure-time curve thus obtained is shown in Fig. 3. On the moment of exposure to light the pressure begins to rise (heating curve) and in a few seconds reaches a constant value (thermally stationary state). On the moment of shutting off of light it begins to fall (cooling curve) and in a few seconds returns to its original state. The magnitude of the increase in pressure at thermally stationary state was $0.1\text{--}0.2 \text{ mm}$ under the present experimental conditions. In a very short time ($0.1\text{--}0.2 \text{ sec.}$) immediately after the moment of exposure to light the concentration of H atoms does not reach a stationary state, and after shutting off of light some H atoms survive so long; the heating and cooling curves deviate from simple form (exponential or approximate to it) in these regions. Thus, applying Horiba's method of thermal analysis of reaction velocity to this expansion, we can measure the reaction velocity of $2\text{H} + \text{H}_2 = 2\text{H}_2$ not only in the photo-stationary state but immediately after the moment of exposure or shutting off of light. For simplicity, only the reaction velocity after shutting off of light is treated in this paper.

Applying the method, the recombination velocity $v = \frac{d[\text{H}]}{dt}$ after shutting off of light are expressed by eq. (2), where $\frac{dx}{dt}$ corresponds to $\frac{d[\text{H}]}{dt}$, Δp is the increase in pressure due to the temperature rise by the heat of reaction, K is a constant and k is the cooling constant. (The change of pressure due to the dissociation of H_2 to 2H is negligible in comparison with that due to the heat of recombination).

An example of the records obtained are shown in Table 1, and the v 's after shutting off of light in the case of different light intensities are shown in Table 2 and Fig. 4 (curves). To obtain the recombination-reaction-velocity-constant from these data, we need the following derivation.

As the H_2 pressure used was relatively high, 650 mm , it may be inferred that the H atoms recombined entirely in the gaseous phase. Then the recombination velocity may be

expressed by eq. (4) where C is the velocity constant. Integrating eq. (4), we have (5) where $[H_0]$ denotes the concentration of H atoms on the moment of shutting off of light (*i.e.* in photo-stationary state). From eq. (5), we get eq. (6). Now, in photo-stationary state, we obtain eq. (7) and (8), where v_a denotes the recombination velocity in this state. Substituting eq. (8) for $[H_0]$ in the r. h. s. of eq. (6) and $\frac{\sqrt{v_0}}{\sqrt{v}}$ for $\frac{[H_0]}{[H]}$ in the l. h. s. of eq. (6), we get finally eq. (9). As v or \sqrt{v} at any instant t after shutting off of light can be obtained experimentally, we can calculate C from eq. (9). C 's thus obtained are shown in columns 6 and 7 in Table 2. In Fig. 4 $\frac{1}{\sqrt{v}}$, which is proportional to $\frac{1}{[H]}$, is plotted against time. The fact that the points plotted are almost on a straight line, shows that eq. (5) and therefore eq. (4) holds true.

The velocity constant obtained here is compared with that of other investigators in Table 3, where C_H and C_{H_2} denote the constants of the recombination of H atoms taking H and H_2 as a third body respectively. The present author's datum is somewhat higher than those of the others. But it agrees well with the constant obtained by Farkas and Sachsse under the conditions relatively similar to those in this experiment, and in the order of magnitude also with the constant IV in spite of quite different conditions. The comparison between V and VI are impossible, for as seen from IV and V nothing can be said, at present, of the relative efficiency of H and H_2 as a third body. In conclusion, the author believes that the value of the constant obtained here is fairly correct.

*The Laboratory of Physical Chemistry,
Tokyo University of Engineering.*